

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550164

研究課題名（和文） 完全水溶液プロセスによる低欠陥酸化物薄膜の作製と  
その太陽電池応用

研究課題名（英文） Preparation and photovoltaic application of oxide thin films with  
low defect concentration by aqueous electrochemical process

研究代表者

芦田 淳（ASHIDA ATSUSHI）

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60231908

研究成果の概要（和文）：

安全・安心・安価で環境親和性の高い全水溶液プロセスによる ZnO/Cu<sub>2</sub>O 系太陽電池の実現を目指し、両層の薄膜を作製した。ZnO はロッドなどになりやすく連続膜を得にくい問題があったが、核形成と初期成長の詳細な解析を行い、成長初期の水酸化亜鉛の生成を回避することでこれを解決した。また Cu<sub>2</sub>O では酸素源である電解液中の水酸基濃度と溶存酸素濃度を制御することでキャリアの起源となる Cu 欠損量を変化させうる可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：

ZnO/Cu<sub>2</sub>O solar cell fabricated by aqueous process is safe, secure, low cost and environment-friendly. In this study, thin films of ZnO and Cu<sub>2</sub>O were deposited by the electrochemical process. By evaluation and improvement of the nucleation and initial growth of ZnO, dense and continuous thin films are obtained with high reproducibility. Dependence of the lattice constant of Cu<sub>2</sub>O on the concentrations of oxygen sources, hydroxyl and dissolved oxygen in the electrolytes, were also evaluated. It is known that the lattice constant is influenced by the concentration of Cu vacancy which is an origin of the carrier. The results suggest that the carrier density of Cu<sub>2</sub>O films can be controlled by changing the concentration of oxygen sources.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：半導体材料

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：結晶成長、高効率太陽光発電材料・素子、格子欠陥、セラミックス、新エネルギー

## 1. 研究開始当初の背景

既存の太陽電池は実用段階に入って久しいが、価格等の問題から未だ必ずしも十分な普及には至らず、また近年は元素資源確保の問題も浮上してきた。これに対して10%を越える変換効率が期待され、また将来的には安価に製造可能とされている有機系の太陽電池が注目されている。しかし現時点では用いる色素分子等は決して安価ではなく、またそれらが環境に出た場合の安全性も未知である。さらに材料として、あるいは素子としての長期安定性に関する研究は緒についたばかりである。このように有機太陽電池は、人類にとって極めて逼迫した課題である炭素社会からの脱却に貢献するには、なお時間が必要である。これに対して無機結晶系材料は、長期安定性に関しては比較的懸念が小さい。また使用する元素によっては、資源枯渇も当面問題とはならない。例えばn-ZnOは、鋼材のめっきにも使われる亜鉛を構成元素としており、資源的な問題は小さい。また古くは「おしろい」として、近年では日焼け防止剤として使われていることから、生体や環境に与える影響が極めて小さい。さらにp-Cu<sub>2</sub>Oもまた、資源的にも対環境も問題ない物質である。これら金属酸化物半導体は、太陽電池材料としての高い可能性を有している。ちなみにZnO/Cu<sub>2</sub>Oヘテロ太陽電池の理論上の変換効率は13%との報告がある。

一方で太陽電池の製造方法にも対環境の視点が必要である。気相法を中心とする既存の手法では、仮に経済的な償還時間は短くても、太陽電池作製に投入したエネルギーの回収に要する「エネルギー償還時間」は長くなり、社会的意義は失われる。これに対し、液相を介した薄膜成長法としての「めっき」は、常圧低温プロセスであり、原料元素の使用効率も極めて高く、大面積にも対応できる。めっきには長い産業応用の歴史があり、また学術的にも極めて詳細かつ膨大な知見の集積がある。しかしながらこれらは装飾性や防食性を目的とするものであり、電子材料としてのめっき膜の研究は、極めて限られている。

めっき法による薄膜作製は、前述のZnOとCu<sub>2</sub>Oについてもいくつか報告例がある。電気化学成長ZnO結晶は、ナノもしくはマイクロサイズのロッドやワイヤーになりやすく、接合型太陽電池に必須の、ピンホールレスな連続膜を得にくい。一方Cu<sub>2</sub>Oのp型伝導は銅欠損(V<sub>Cu</sub>)にその起源があり、ZnOと同様にその伝導特性は結晶成長条件に敏感である。しかしながらこれもまた、めっきによって成長させた場合の欠陥に関する報告はない。以上から、全めっきプロセスによる環境親和性の高い金属酸化物太陽電池を実現するには、まずめっきによって作製されたZnOの連続膜を再現性良く得ることと、Cu<sub>2</sub>O

の欠陥の状態や量を制御することが必須である。

## 2. 研究の目的

太陽電池の市販価格が1桁下がれば、太陽光発電をあきらめていた人々の注目を集めることは間違いない。また途上国への普及も大きく進むであろう。モータリゼーションの初期には、高級車ではなく、安価な大衆車がまず受け入れられる。脱炭素社会の実現という切迫した要請に対して太陽光発電は、まず普及させることが重要である。そのためには、①安価で安全かつ資源の豊富な元素のみを用い、②低コストで環境負荷の小さい製造方法を採用し、その素子が③実用レベルの発電効率と④長期的な安定性を有するという、多くの要求を同時に満たす太陽光発電素子の実現が必須である。本研究では上記の要求に対して、①資源が豊富な銅と亜鉛の酸化物半導体を用い、②「めっき」に類似の水溶液プロセスで、③10%超の効率が期待されている素子構造を、④有機物を用いず無機材料のみで実現することを提案する。ここで大きな問題となるのは、めっき膜の半導体レベルでの欠陥制御である。本研究の直接的な目標は、めっき膜特有の成長形態の制御と、めっき条件の制御による欠陥の抑制にある。

## 3. 研究の方法

ZnOの製膜は、多結晶金属膜と単結晶金属薄膜((111)Pt/c-sapphire)上に成長させた場合について、成長条件と得られる結晶粒の大きさや形状の検討を行ってきた。電解液は硝酸亜鉛水溶液である。(111)Pt上にエピタキシャル成長させた場合には、面内方位の揃った六角柱状粒が見られる。また粒界がほとんど観察されない連続膜も製膜可能である。しかしこのように基板全体を被覆するような成長は、極めて限られた条件でのみ可能であり、しかもその再現性に問題がある。一方Cu<sub>2</sub>Oの製膜では硫酸銅と酪酸の混合溶液を電解液とし、基板には(111)Ptを用いる。Cu<sub>2</sub>Oの伝導キャリアの起源はCu欠損(V<sub>Cu</sub>)である。キャリア濃度の評価は通常ホール効果測定によるが、本課題で用いる電気化学法においては導電性基板が必須であるため困難である。そこで、Cu<sub>2</sub>OにおいてV<sub>Cu</sub>量によって変化することが知られている格子定数をキャリア密度の指標とし、低欠陥化のための条件探索を行う。

## 4. 研究成果

ZnOの成長においては、しばしば薄膜に貫通孔が見られ、連続膜が得られない事が問

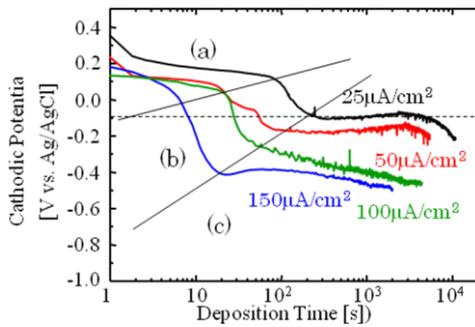


図1 ZnO の定電流成長における電解電位の時間変化

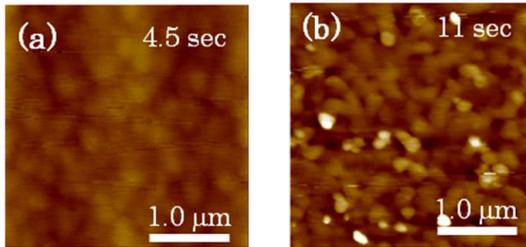


図2 図1に示す領域(a)および領域(b)で成長を止めた試料のAFM像。

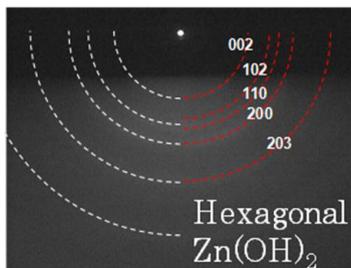


図3 領域(b)における析出物のRHEED像。白破線は実測回折パターン、赤破線はJCPDSデータから求めた六方晶Zn(OH)₂の回折パターン。

題であった。これに対して成長の極初期の核生成における課題が明らかとなり、それを回避する事で再現性を持って完全な連続膜を得るに至った。図1は、定電流法ZnO薄膜成長における電解電位の経時変化である。いずれの電流密度においても、成長開始直後は高い電位であり(図1中の領域(a)、その後減少して(領域(b)、低い電位で一定となる(領域(c))。ZnOが成長可能な電位は-0.1V(vs Ag/AgCl)以下であるため、領域(b)の途中でZnOの成長が始まると考えられる。成長開始直後の結晶粒の状態を確認するために、領域(b)に入る直前と領域(b)の中ほどで電流供給を中止した試料の評価を行った。その結果を図2に示す。領域(a)では、成長前のPt基板の表面携帯と同様で、Ptのグレインのみが観察される。これに対して領域(b)では、径が1-2mmの析出物が存在する。この析出物を同定するためにXRD回折測定を試みたが、析出量が少ないために回折ピークが得られなかった。そこで高速電子線回折(RHEED)

による評価を行った。その結果、図3に示すように、極弱い回折が認められた。図中では回折パターン位置を白の破線で示している。解析の結果これらの回折は、ZnOとは全く一致しなかった。従ってZnOの定電位電気化学成長初期には、ZnO以外のものが析出している事が明らかとなった。析出の可能性のある種々の物質の中で、最終的に唯一回折パターンのよい一致を見たのは水酸化亜鉛(Zn(OH)₂)であった。Zn(OH)₂は硝酸亜鉛からZnOが生成する過程の中間生成物であるが、これまでの報告等では生成と同時に自然脱水することでZnOとなり、析出物としては存在しないと考えられてきたが、今回申請者は初めて実験的にその存在を確認した。

酸化亜鉛が成長を開始するより先にZn(OH)₂が析出しているとすると、これが成長核となって酸化亜鉛の結晶が成長する可能性がある。また複数回の評価の結果、析出したZn(OH)₂微結晶の数にはばらつきが大きいことがわかった。従ってこの微結晶粒を成長開始点としてZnOが成長するならば、結晶粒密度に再現性を欠き、結果として粒間にピンホールが存在する場合が生じることが考えられる。そこで成長開始から電解電流を供給し始めるまでの時間を最短にするようにプロセスを変更した。その結果、成長開始直後に析出する微結晶の径が極めて小さくなり、またその数(密度)は一定となった。現時点で確認は出来ていないが、粒の形状が六角板状であることなどからこの初期成長核はZn(OH)₂ではなくZnOである可能性が高いと考えている。図4は、従来のプロセスと改良後のプロセスにより総通電量0.5Cまで電流供給した後の試料のSEM像である。製膜開始時のプロセスを見直してZn(OH)₂が生成する時間(領域(a)と(b))を極力小さくすることでピンホールが無く平滑な表面を有するZnO薄膜が得られることが明らかとなった。

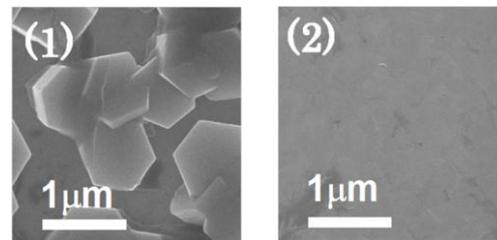


図4 0.5C通電後のZnOのSEM像。従来のプロセスによるもの(1)と、改良プロセスによるもの(2)。

Cu<sub>2</sub>O薄膜は、硫酸銅と酪酸の混合水溶液を電解液とし、定電位法で製膜した。多結晶Cuを基板電極とした場合、電解電位により成長速度を変化させることで、六方晶(0001)ZnOとの接合形成に有利な立方晶(111)優先配向Cu<sub>2</sub>O薄膜を得ることに成功した。また、(111)Pt上では、電気化学成長法によるCu<sub>2</sub>O薄膜のエピタキシャル成長に成功した。この

エピタキシャル  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜を用いて、以下の評価検討を行った。

太陽電池を構成する各層の電気伝導特性は、素子特性に大きな影響を与える。 $\text{Cu}_2\text{O}$  の電気抵抗率は一般に大きく、太陽電池の内部抵抗の増大、ひいては低い光電変換効率の原因となる。 $\text{p-Cu}_2\text{O}$  のキャリアの起源は、結晶中の  $\text{Cu}$  欠損 ( $V_{\text{Cu}}$ ) である。電気化学は、原則化学量論性を維持するが、実際に得られた析出物はわずかな非化学量論性 (すなわち欠陥) を持ち、その結果としてわずかな伝導キャリアを有する。この欠陥生成を意図的に導入できれば、 $\text{Cu}_2\text{O}$  光吸収層の導電率を高め、結果太陽電池としても光電変換効率の向上に寄与できる。電気化学成長では原料イオンと電極に供給される電子が反応進行において消費される。銅イオンは電解液中から拡散によって反応場である基板最近傍領域 (電気二重層内) に供給される。一方酸素源としては、電解液中の水酸基 ( $\text{OH}^-$ ) と溶存酸素 ( $\text{DO}$ ) の二種類が考えられる。本研究では、銅イオンに対する酸素源の存在比を変化させることで、結晶中の  $\text{Cu}$  の過不足を制御できる可能性があると考え、銅イオンの濃度を一定として2種類の酸素源の濃度を変化させた。また、本来は  $V_{\text{Cu}}$  によって生じる伝導キャリア密度を評価すべきであるが、電気化学成長法では導電性基板が必須であるためにホール測定による評価が行えない。そこで、格子定数の変化を欠陥生成量の目安とした。 $\text{Cu}_2\text{O}$  では  $V_{\text{Cu}}$  の増大に伴い結晶格子が縮小し格子定数が小さくなることが報告されている。

まず、酸素源の一つである  $\text{OH}^-$  の量を変化させた。 $\text{OH}^-$  の量はすなわち電解液の  $\text{pH}$  である。本研究では水酸化ナトリウムおよび硫酸を  $\text{pH}$  調整に用いた。銅イオン濃度を一定とし  $\text{OH}^-$  濃度を変化させた場合の  $\text{Cu}_2\text{O}$  の格子定数の変化を図 5 に示す。 $\text{OH}^-$  が多くなるに従い結晶の格子は縮んでいる。これは、銅と酸素の供給量が変化し、 $\text{Cu}$  が不足するに従って  $V_{\text{Cu}}$  が増大したことを示唆する。

次に、もう一つの酸素源である  $\text{DO}$  を変化させた。 $\text{pH}13$  の電解液に対して酸素ガスもしくは窒素ガスをバブリングすることで  $\text{DO}$  を増加または減少させた。 $\text{DO}$  の濃度は溶存酸素濃度計により製膜開始直前に評価した。 $\text{DO}$  量の違いに対する  $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶の格子定数の変化を図 6 に示す。 $\text{OH}^-$  濃度の場合と同様に、 $\text{DO}$  濃度の増大に伴い、 $V_{\text{Cu}}$  の増加によると考えられる格子の縮小が見られた。

以上の結果から、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の成長における酸素源は  $\text{OH}^-$  と  $\text{DO}$  の双方があり、酸素源と銅イオンの比を変化させることで、得られた結晶中の欠陥量を変化させられる可能性を見出した。またこれは同時に、結晶中の伝導キャリア濃度を変化させ得ることを示唆して

いる。ただし、両酸素源に対する格子定数の変化量は同じではない。 $\text{OH}^-$  濃度は 10 桁近い大きな範囲で変化させるのに対して、 $\text{DO}$  は 1.5 倍程度しか変化させることができない。また  $\text{pH}$  が大きい領域 (アルカリ側) では、 $\text{DO}$  に比べて  $\text{OH}^-$  の法がはるかに高濃度であるため、全酸素源量に対して  $\text{DO}$  の寄与はわずかである。一方酸側では  $\text{OH}^-$  濃度に対して  $\text{DO}$  濃度が大きく、 $\text{OH}^-$  よりも  $\text{DO}$  が、得られた  $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶の  $V_{\text{Cu}}$  量を支配していると考えられる。従って、太陽電池の窓層である  $\text{ZnO}$  の製膜条件等に応じて  $\text{Cu}_2\text{O}$  を作製する  $\text{pH}$  を選び、それに従って  $\text{OH}^-$  と  $\text{DO}$  のどちらで導電性を制御するかを選択できる。

図 5 と図 6 を比較すると、 $\text{DO}$  濃度に対する格子定数の変化は、 $\text{OH}^-$  の変化に対するよりも遙かに急峻である。すなわち、 $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜のキャリア密度を特定の値に制御しようとする場合には、 $\text{DO}$  濃度によっておおよその値に合わせ込み、さらに  $\text{OH}^-$  濃度、すなわち  $\text{pH}$  によって厳密に制御できる可能性がある。

これまでにところは格子定数変化を指標として欠陥量、さらにはキャリア密度の変化を推定しているに過ぎない。本課題の最後には、得られた  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の伝導キャリア密度を評価すべく、電気化学インピーダンス解析に着手した。本報告書作成段階で一部の試料

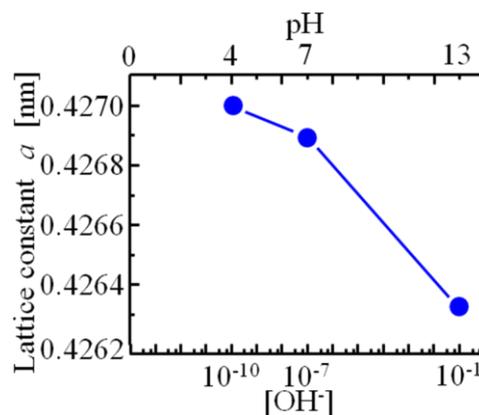


図 5 電気化学成長  $\text{Cu}_2\text{O}$  の格子定数の電解液中  $\text{OH}^-$  濃度依存性。

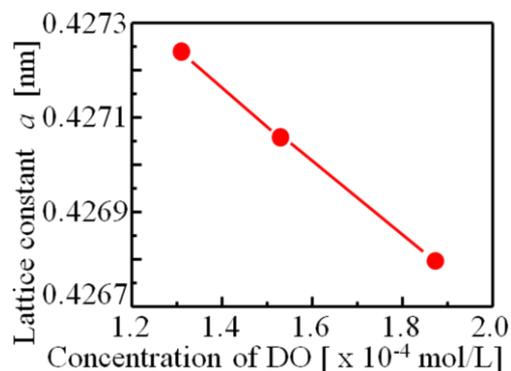


図 6 電気化学成長  $\text{Cu}_2\text{O}$  の格子定数の電解液中溶存酸素濃度依存性。電解液  $\text{pH}=4$ 。

において伝導キャリア濃度を  $1.6 \times 10^{16}$  と算出できた。今後評価制度の向上と、酸素源濃度を変化させた試料の評価を早急に行い、源量イオン供給比を変化させることによって、伝導キャリアをどこまで増大させるかを検証する。その上で ZnO/Cu<sub>2</sub>O 接合を試作し、Cu<sub>2</sub>O の導電性制御による太陽電池特性の向上を検証する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Shunsuke Yagi, Yusuke Kondo, Yuichi Satake, Atsushi Ashida, Norifumi Fujimura, "Local pH Control by Electrolysis for ZnO Epitaxial Deposition on a Pt Cathode", *Electrochimica Acta*, 査読有、**62** (2012) 348-353.
- ② Yusuke Kondo, Atsushi Ashida, Naoya Nouzu and Norifumi Fujimura, "ZnO crystal growth on micro electrode by electrochemical deposition method", *Institute of Physics, Conference Series: Materials Science and Engineering*, 査読有、**18** (2011) 092043.
- ③ Atsushi Ashida, Naoya Nouzu, and Norifumi Fujimura, "Initial growth process in the electrochemical deposition of ZnO", *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有、**50** (2011) 05FB12.
- ④ 芦田 淳, 藤村紀文、「定電流電気化学堆積法による酸化亜鉛薄膜の作製」、*材料*、査読有、第 59 巻 第 9 号 (2010) 681-685.
- ⑤ N. Nouzu, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Control of cathodic potential for deposition of ZnO by constant current electrochemical method", *Thin Solid Films*, 査読有、**518** (2010) 2957-2960.

[学会発表] (計 1 1 件)

- ① 佐藤俊祐、芦田 淳、吉村 武、藤村紀文、「電気化学成長 Cu<sub>2</sub>O 薄膜における結晶性の電解液 pH 依存性」、第 60 回応用物理学関係連合講演会 (2013 年 3 月 30 日、厚木市) 講演番号 30a-F2-8, 講演予稿集 p. 06-213.
- ② Atsushi Ashida, Naoya Nouzu, Yusuke Kondo, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura, "Nano-sized nucleus formation and growth of ZnO crystals by the electrochemical process", *European Materials Research Society 2012 Fall Meeting* (September 18, 2012, Warszawa, Poland)
- ③ 佐竹唯大、八木俊介、芦田 淳、藤村紀文、「局所 pH 制御を利用した銅酸化物半導体材料の電析」、平成 24 年度資源・素材関係

学協会合同秋季大会 (2012 年 9 月 11 日、秋田市) 講演番号 PY-44.

- ④ 佐藤 俊祐、芦田 淳、吉村 武、藤村 紀文、「電気化学堆積法による(111) Pt 上 Cu<sub>2</sub>O 薄膜成長」、第 73 回応用物理学学会学術講演会 (2012 年 9 月 11 日、松山市) 講演番号 11a-PA1-14, 講演予稿集 p. 06-121.
- ⑤ 佐藤俊祐、芦田 淳、近藤雄祐、八木俊介、吉村 武、藤村紀文、「電気化学成長 Cu<sub>2</sub>O 薄膜の配向制御」、第 59 回応用物理学関係連合講演会 (2012 年 3 月 15 日、東京都) 講演番号 15a-GP3-35, 講演予稿集 p. 06-124.
- ⑥ Atsushi Ashida, Takahito Okuma, Takahiro Nagata and Norifumi Fujimura, "ZnO Thin Films Grown by Electrochemical Deposition Method with Pulsed Electrolytic Current and Its Electrical Conductivity", 3rd International Congress on Ceramics (November 15, 2011, Osaka, Japan)
- ⑦ Yusuke Kondo, Atsushi Ashida, Naoya Nouzu and Norifumi Fujimura, "ZnO crystal growth on micro electrode by electrochemical deposition method", 3rd International Congress on Ceramics (November 15, 2011, Osaka, Japan)
- ⑧ 能津直哉、近藤雄祐、芦田 淳、吉村 武、藤村紀文、「成長初期層制御による電気化学堆積 ZnO 連続薄膜の作製」、第 58 回応用物理学関係連合講演会 (2011 年 3 月 25 日、厚木市) 講演番号 25a-BS-34, 講演予稿集 p. 21-065.
- ⑨ 近藤雄祐、能津直哉、芦田 淳、藤村紀文、「電気化学的手法による ZnO ロッドの作製とその形態制御」、第 58 回応用物理学関係連合講演会 (2011 年 3 月 25 日、厚木市) 講演番号 25a-BS-33, 講演予稿集 p. 21-064.
- ⑩ 能津直哉、近藤雄祐、芦田 淳、吉村 武、藤村紀文、「成長初期層制御した平坦化電気化学堆積 ZnO 薄膜」、日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 22 年度第 2 回研究会 (2010 年 11 月 20 日、堺市) 講演番号 B03.
- ⑪ A. Ashida, N. Nouzu, and N. Fujimura, "Initial growth process in the electrochemical deposition of ZnO", 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (September 28, 2010, Baku, Azerbaijan)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

芦田 淳 (ASHIDA ATSUSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60231908